

공개특허 2003-0049121

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C23F 1/20

(11) 공개번호
(43) 공개일자
특2003-0049121
2003년06월25일

(21) 출원번호
(22) 출원일자
10-2001-0079240
2001년12월14일

(71) 출원인
주식회사 하이닉스반도체
경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1

(72) 발명자
오기준
경기도어천시부발읍용암리이와아파트103-701

(74) 대리인
특허법인 신성

심사청구: 없음

(54) 세정액 및 그를 이용한 금속막 세정 방법

요약

본 발명은 반도체 기술에 관한 것으로, 특히 인간에 유해한 성분을 포함하지 않으며, 생산 비용 및 폐수 처리 비용 감소시킬 수 있는 세정액 및 그를 이용한 금속막 형성 방법을 제공하기 위한 것으로, 이득 위해 본 발명은, 금속막 세정을 위한 세정액에 있어서, 암모늄 하이드록사이드(Ammonium hydroxide)와 아세트산(Acetic acid)과 하이프로겐 플루라이드(Hydrogen flouride)와 순수와 벤조트리아졸(Benzotriazole) 및 에틸렌글리콜(Ethylene glyco)을 포함하여 금속막을 식각하는 세정액을 제공한다.

또한, 상기의 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 디메틸설포사이드와 에틸렌글리콜 및 순수를 포함하는 세정액을 이용한 금속막 형성 방법에 있어서, 기판 상에 금속막을 형성하는 단계: 상기 금속막을 이용한 소정의 사진식각 공정을 실시하여 금속막 패턴을 형성하는 단계; 및 상기 세정액을 이용하여 상기 금속막 패턴을 세정하는 단계포함하는 금속막 형성 방법을 제공한다.

대표도

도 1b

색인어

암모늄 하이드록사이드, 아세트산, 하이프로겐 플루라이드, 순수, 벤조트리아졸, 에틸렌글리콜, 아민, 카데온.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a 내지 도 1b는 본 발명의 실시시에 따른 금속막 패턴 형성 공정을 도시한 단면도.

도 2는 종래의 세정 공정을 포함한 일련의 반도체 소자 제조 단계와 본 발명의 세정 공정을 포함한 제조 단계를 비교한 플로우차트.

공개특허 2003-0049121

• 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 •

10: 기관 11: 금속막 패턴

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 기술에 관한 것으로, 특히 세정액 및 그를 이용한 금속막의 형성 방법에 관한 것이다.

고집적화 되어 가는 반도체 공정에서 W 또는 Al 등의 금속막이 도입됨으로써, 기존의 황산, 암모니아 또는 염산 위주의 반도체 전공정에서 사용하던 식각후 세정 용액을 사용할 수가 없다.

따라서, 현재는 대부분의 금속식각후의 세정은 아민(Amino) 성분을 주로 포함하는 유기용제를 사용하고 있다. 이러한 유기용제는 식각 후 금속표면에 있는 유기성분과 잔류물과 금속이온을 비교적 용이하게 제거하고 있다.

그러나, 인간에 유해한 아민, 카테콜(Catechol) 등으로 구성되어 있는 물질이 있으며, 아미네의 금속 세정액은 비용이 1킬로그램당 11달러 이상이며, 세정 온도가 80℃ 이상에서 진행되며 세정시간도 20분에서 30분 정도로 길어 공정 효율 측면에서 유리하지 못하며, 세정 후 폐수는 유해 유기물로써 처리비용 또한 큰 부담이 된다.

진술한 아민을 위주로 하는 유기용제의 케미컬 조성을 살펴

보면, 아민으로 대표적으로 사용되고 있는 것이 하이드록실 아민(Hydroxyl amine)으로, 이는 유기성 폴리머를 제거하는 가장 강력한 물질이지만 LD50이 600mg/kg이나 되는 바, 어느 아민 종류보다도 치사량이 강하며 인간에 매우 유해한 물질이며, 금속부식방지제로서의 역할을 하는 카테콜 역시 페놀(Phenol) 성분으로 발암을 야기할 수 있는 물질이다.

이러한 유해 유기성 물질로 구성되는 금속식각 세정액은 동등한 역할을 하는 다른 물질로 대체될 수 있으나, 빌크(Bulk)성 광광산류제 및 측벽(Sidewall) 폴리머와 완화된 제거, 하이드록실 아민 또는 카테콜과 동등한 효과를 발휘하려면 서도 기존 공정의 이런 환경 적응없이 그대로 대체될 수 있는 기술을 가진 케미컬의 개발이 필요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로서, 인간에 유해한 성분을 포함하지 않으며, 생산 비용 및 폐수 처리 비용 감소시킬 수 있는 세정액 및 그를 이용한 금속막 형성 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기의 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 금속막 세정을 위한 세정액에 있어서, 암모늄 하이드록사이드(Ammonium hydroxide)와 아세트산(Acetic acid)과 하이드로젠 플로라이드(Hydrogen fluoride)와 순수한 벤조트리아졸(Benzotriazole) 및 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 포함하여 금속막을 식각하는 세정액을 제공한다.

또한, 상기의 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 암모늄 하이드록사이드와 아세트산과 하이드로젠 플로라이드와 순수한 벤조트리아졸 및 에틸렌글리콜을 포함하는 세정액을 이용한 금속막 형성 방법에 있어서, 기관 상에 금속막을 형성하는 단계; 상기 금속막을 이용한 소정의 사진식각 공정을 실시하여 금속막 패턴을 형성하는 단계; 및 상기 세정액을 이용하여 상기 금속막 패턴을 세정하는 단계를 포함하는 금속막 형성 방법을 제공한다.

바람직하게, 본 발명의 상기 암모늄 하이드록사이드와 상기 아세트산의 비율이 1:1 내지 1:1.5인 것을 특징으로 하며, 상기 하이드로젠 플로라이드와 상기 순수의 비율이 0.005:7.5 내지 0.01:8인 것을 특징으로 하며, 상기 세정액의 pH가 5.0 내지 8.0인 것을 특징으로 하며,

공개특허 제2003-0049121

상기 세정하는 단계는 2분 내지 10분 동안 실시하는 것을 특징으로 하며, 상기 세정하는 단계는 25℃ 내지 40℃의 온도 하에서 실시하는 것을 특징으로 하며, 상기 세정하는 단계 후, 순수물 이용하여 린싱하는 단계 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 아민 또는 카테콜이 함유되어 인체에 유해한 유기성 세정액 대신에 암모늄 하이드록사이드(Ammonium hydroxide)와 아세트산(Acetic acid)과 하이드로젠 플루오라이드(Hydrogen fluoride)와 순수물과 벤조트리아졸(Benzotriazole) 및 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)로 구성되는 유기 및 무기용제를 이용하므로 인체에 유해성이 적으며, 기존의 광경을 인화시키지 않고 적용할 수 있는 세정액을 이용하여 금속막 패턴 형성 후 잔류하는 감광성 폴리머 및 식각 잔류물을 효과적으로 제거할 수 있으며, 생산비용 및 폐수처리 비용을 절감할 수 있도록 하는 것을 기술적 목적으로 한다.

이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여, 본 발명의 가장 바람직한 실시예를 첨부한 도 1a 내지 도 1b를 참조하여 상세하게 설명하는 바, 도 1a 내지 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 금속막 패턴 형성 공정을 도시한 단면도로서, 이를 참조하여 후술한다.

먼저, 도 1a에 도시된 바와 같이 반도체 소자들 미투기 위한 여러 요소가 형성된 기판(10) 상에 게이트전극, 비드라인, 워드라인, 전하저장전극 또는 금속배선 등 금속을 이용하는 모든 도전 패턴을 형성하기 위한 금속막을 증착한 다음, 전술한 바와 같은 패턴을 형성하기 위한 소정의 노광원을 이용한 노광 및 현상과 식각 공정 즉, 사진 식각 공정을 실시하여 금속막 패턴(11)을 형성한다.

한편, 금속막은 Pt, Rh, Ru, Ir, Os, Pd, PtOx, RhOx, RuOx, IrOx, OsOx, PdOx, CaRuO₃, SrRuO₃, BaRuO₃, BaSrRuO₃, CaRuO₃, SrRuO₃, BaRuO₃, (La,Sr)CoO₃, Cu, Al, Ta, Mo, W, Au, Ag, WSix, TiSix, MoSix, CoSi₂, NiSix, TaSix, TiN, TaN, WN, TiSiN, TiAlN, TiBN, ZrSiN, ZrAlN, MoSiN, MoAlN, TaSiN 및 TaAlN로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 그 이상의 조합물을 이용하는 바, 전술한 금속막 물질은 식각 특성상 폴리머를 발생시키는 식각 공정을 통해 이루어지는 바, 도시된 바와 같은 감광성 폴리머(12)와 식각 잔류물(13) 등이 금속막 패턴(11) 상에 잔류하게 된다.

따라서, 전술한 감광성 폴리머(12)와 식각 잔류물(13) 중을 제거하기 위한 세정 공정을 실시하는 바, 본 발명에서는 전술한 바와 같이 인체에 대한 유해성이 적으면서도 기존의 공정을 그대로 사용할 수 있고 비용 또한 저렴한 세정액을 사용한다.

세정액을 구체적으로 살펴보면, 암모늄 하이드록사이드와 아세트산과 하이드로젠 플루오라이드와 순수물과 벤조트리아졸 및 에틸렌글리콜 등의 용제를 포함하며, 암모늄 하이드록사이드와 아세트산의 비율은 1:1 ~ 1:1.5이며, 하이드로젠 플루오라이드와 순수물의 비율은 암모늄 하이드록사이드 1을 기준으로 0.005:7.5 ~ 0.01:8이며, 이러한 세정액의 계화지수(pH)는 벤조트리아졸과 에틸렌글리콜의 첨가로 5.0 ~ 8.0의 범위를 유지하게 한다.

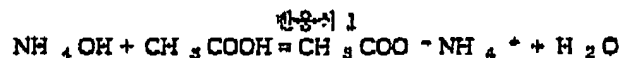
여기서, 암모늄 하이드록사이드와 하이드로젠 플루오라이드는 각각 염기성과 무기성 케미컬이고, 아세트산은 약 유기산이며 벤조트리아졸과 에틸렌글리콜은 유기성 용제이다. 그러나, 여기에서 주성분은 암모늄 하이드록사이드와 아세트산 및 하이드로젠 플루오라이드 등의 무기성 위주의 케미컬이며, 벤조트리아졸과 에틸렌글리콜은 보조기능을 수행한다.

따라서, 이러한 세정액 즉, 케미컬은 반응하여 암모늄 아세테이트를 형성하는 바, 이것은 유기물을 제거할 수 있으며, 아주 높은 하이드로젠 플루오라이드는 기판에 용해되어 있는 폴리머를 식각하는 역할을 한다. 또한, 금속막의 손상을 방지하기 위하여 벤조트리아졸과 에틸렌글리콜을 사용하는 바, 이는 벨레이트 역할과 손상 방지제 역할을 한다.

전술한 바와 같은 케미컬의 역할을 살펴 본다.

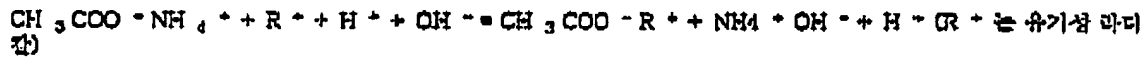
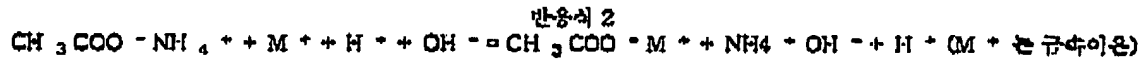
가. 암모늄 아세테이트의 생성

암모늄 아세테이트의 생성은 다음의 반응식1과 같다.



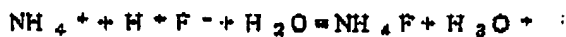
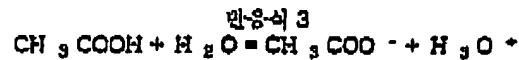
공개특허 2003-0049121

따라서, 전술한 암모늄 아세테이트($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NH}_4^+$)는 다음의 반응식2와 같이 유기물과 금속 이온을 제거하는 바, 다음의 반응식2와 같다.



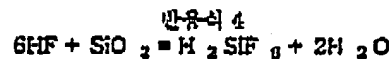
나. 완충작용에 의한 용액 특성 유지

다음의 반응식3과 같은 반응에 의해 pH는 일정하게 되고 NH_4^+ F에 의한 HF의 F⁻ 농도로 균일한 식각을 유지하게 한다.



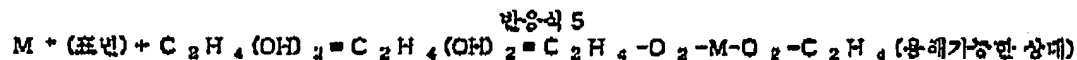
다. 하이드록시 플루오라이드의 약한 식각

즉, 세정 전의 식각 공정에서 금속 기반과 상 표면에 있는 플루오린은 식각과 더불어 제거되는 바, 이 때 NH_4^+ F에 의해 시 일정한 F⁻ 농도를 유지하게 되며, 이러한 반응은 금속막의 표면 손상이 없어야 하는 조건이 있어야 하며, 반응식4는 이를 나타낸다.

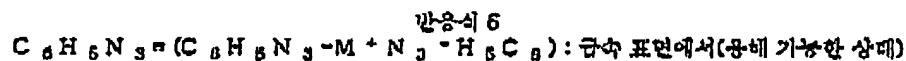


라. 금속 칼레이프와 부식 방지 역할

에틸렌글리콜($\text{OH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)은 이온성 금속이온을 제거하는 역할을 하는 바, 반응식5와 같다.



한편, 벤조트리아졸($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$)은 금속막에서 금속과 칼레이프를 형성하여 외부 세미셀에 의한 손상 방지 역할을 수행하는 바, 그 반응은 다음의 반응식6과 같다.



공개특허 2003-0049121

전술한 바와 같은 각 용제의 작용 원리로 도 1b에 도시된 바와 같이, 금속막 패턴(11)을 세정하면, 잔광성 폴리머(12)과 식각 잔류물(13)은 모두 제거가 되며, 금속막 패턴(11)은 보호되어, 유니폼한 금속막 패턴(11)을 형성할 수 있게 된다.

(여기서, 전술한 세정 공정은 25℃ ~ 40℃의 온도 하에서 2분 ~ 10분 동안 실시하는 바, 종래의 80℃ 이상의 온도에서 세정 공정을 진행하던 것에 비해 상대적으로 낮은 온도이므로 장비 측면에서 보다 안전하며, 종래의 경우 세정 공정 완료 후 이소프로필알콜을 이용하여 린싱(Rinsing)하는 공정이 필요하지 않으며, 단지 초순수에서 린싱한 후, 건조하는 공정만이 필요하므로 공정 진행 시간이 단축되므로 웨이퍼 가공률이 증가하게 되는 바, 20% 이상의 공정 향상 효과가 있다.)

또한, 유기성 아민 계인 케미컬은 킬로그램당 11달러 정도인 반면, 전술한 유기성 케미컬은 킬로그램당 15 ~ 25도 80% 이상의 비용절감이 가능하다.

도 2는 종래의 세정 공정을 포함한 일련의 반도체 소자 제조 단계와 본 발명의 세정 공정을 포함한 제조 단계를 비교한 플로우차트로서, 도시된 바와 같이 이소프로필알콜을 이용한 린싱 단계 'A'를 생략할 수 있다.

전술한 본 발명을, 아민 또는 카테콜 등의 유기성 케미컬을 사용하지 않고 인체에 유해성이 적은 유기성 용제를 주로 하는 세정액을 이용하여 금속막에 대한 세정공정을 진행시 기존의 공정을 변경하지 않아 비용 증가가 발생하지 않으며 종래에 비해 낮은 온도에서 공정 진행이 가능하여 장비 측면에서 안전하고, 추가의 린싱 공정을 간단히 수행할 수 있게 함으로써, 웨이퍼 가공률을 높일 수 있으며, 제조비용을 절감할 수 있음을 실시예를 통해 알아 보았다.

본 발명의 기술 사항은 상기 바람직한 실시예에 따라 구체적으로 기술되었으나, 상기한 실시예는 그 설명을 위한 것이며 그 제한을 위한 것이 아님을 주의하여야 한다. 또한, 본 발명의 기술 분야의 통상의 전문가라면 본 발명의 기술 사상의 범위 내에서 다양한 실시예가 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

발명의 효과

상술한 바와 같은 본 발명은, 환경 또는 인체에 유해가 적은 용질을 세정액으로 사용함으로써, 공정의 안전성을 확보할 수 있으며, 웨이퍼 가공률과 제조비용 절감을 향상시킬 수 있어, 궁극적으로 반도체 소자의 수율 및 가격경쟁력을 향상시킬 수 있는 탁월한 효과를 기대할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

금속막 세정을 위한 세정액에 있어서,

암모늄 하이드록사이드(Ammonium hydroxide)와 아세트산(Acetic acid)과 하이드로젠 플로라이드(Hydrogen fluoride)와 순수와 벤조트리아졸(Benzotriazole) 및 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 포함하여 금속막을 식각하는 세정액.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 암모늄 하이드록사이드와 상기 아세트산의 비율이 1:1 내지 1:1.5인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 하이드로젠 플로라이드와 상기 순수의 비율이 0.005:7.5 내지 0.01:8인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

공개특허 2003-0049121

상기 세정액의 폐하지수가 5.0 내지 8.0인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 세정액을 이용한 금속막 형성 방법에 있어서,

기판 상에 금속막을 형성하는 단계;

상기 금속막을 이용한 소정의 사진식각 공정을 실시하여 금속막 패턴을 형성하는 단계; 및

상기 세정액을 이용하여 상기 금속막 패턴을 세정하는 단계

포함하는 금속막 형성 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 세정하는 단계는 2분 내지 10분 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.

청구항 7.

제 5 항에 있어서,

상기 세정하는 단계는 25℃ 내지 40℃의 온도 하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.

청구항 8.

제 5 항에 있어서,

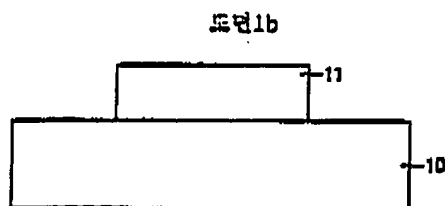
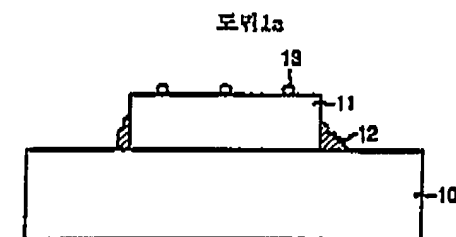
상기 세정하는 단계 후,

순수를 이용하여 린싱하는 단계; 및

건조하는 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.

도면



공개특허 제2003-0049121

도면2

